

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
25. März 2004 (25.03.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/024837 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C09D 17/00, 5/00
- (74) Anwalt: FITZNER, Uwe; Lintorfer Str. 10, 40878 Ratingen (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/009267
- (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum:
21. August 2003 (21.08.2003)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
102 40 972.2 2. September 2002 (02.09.2002) DE
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): BASF COATINGS AG [DE/DE]; Glasuritstr. 1, 48165 Münster (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): HUPP, Anne [FR/DE]; Wiesenstr. 15a, 97270 Kist (DE). KUNSZT, Carmen [DE/DE]; Berliner Str. 15, 97762 Hammelburg (DE). SANDERS, Holger [DE/DE]; Würzburger Str. 14, 97621 Güntersleben (DE).
- (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: AQUEOUS PIGMENT PASTES CONTAINING METALLIC PIGMENTS AND THE USE THEREOF FOR PRODUCING SUBSTANCES FOR DECORATIVE AQUEOUS COATINGS

(54) Bezeichnung: METALLPIGMENTE ENTHALTENDE, WÄSSRIGE PIGMENTPASTEN UND IHRE VERWENDUNG ZUR HERSTELLUNG VON EFFEKTGEBENDEN WÄSSRIGEN BESCHICHTUNGSTOFFEN

(57) Abstract: The invention relates to an aqueous pigment paste devoid of binding agents and friction resins and containing the following components in mass % with respect to a total mass: (A) 15-40 mass % of at least one metallic pigment, in particular an aluminium pigment; (B) 0.45-0.75 mass % of at least one thickener exhibiting a non-associative action and containing at least one copolymer methacrylate based on alkyl (meth) acrylate C₁-C₆ and (meth) acrylic acid; (C) 0.1-0.4 mass % of at least one organic amine; (D) 0.5-8.0 mass % of at least one non-ionic surface active agent, and at least 50 mass % of water. The use of the inventive pigment paste for producing substances for an aqueous coating and the method for production thereof are also disclosed.

(57) Zusammenfassung: Von Bindemitteln und Reibharzen freie, wässrige Pigmentpaste, enthaltend, bezogen auf ihre Gesamtmenge, (A) 15 bis 40 Gew.-% mindestens eines Metall- insbesondere Aluminium-Pigments, (B) 0,45 bis 0,75 Gew.-% mindestens eines nichtassoziativ wirkenden Verdickers aus mindestens einem Methacrylatcopolymerisat auf Basis von (C₁-C₆)-Alkyl(meth)acrylat und (Meth)acrylsäure, (C) 0,1 bis 0,4 Gew.-% mindestens eines organischen Amins, (D) 0,5 bis 8 Gew.-% mindestens eines nichtionischen Tensids und (E) mindestens 50 Gew.-% Wasser; ihre Verwendung zur Herstellung wässriger Beschichtungsstoffe und Verfahren zur Herstellung.

WO 2004/024837 A1

Metallpigmente enthaltende, wässrige Pigmentpasten und ihre Verwendung zur Herstellung von effektgebenden wässrigen Beschichtungsstoffen

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft neue Metall-, insbesondere Aluminium-Pigmente enthaltende, von Bindemitteln und Reibharzen freie, wässrige Pigmentpasten. Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der neuen, Metallpigmente enthaltenden, von Bindemitteln und Reibharzen freien, wässrigen Pigmentpasten für die Herstellung von effektgebenden wässrigen Beschichtungsstoffen. Außerdem betrifft die vor-
- 10 liegende Erfindung ein neues Verfahren zur Herstellung von effektgebenden wässrigen Beschichtungsstoffen.

- Die Verwendung von Metall- oder Aluminiumeffektpigmenten in Wasser-
- 15 basislacken an sich ist seit langem bekannt.

- Wegen ihrer vergleichsweise großen Empfindlichkeit gegen mechanische Einwirkung bereiten Metall- insbesondere Aluminium-Pigmente allerdings Probleme bei der Einarbeitung in wässrige Beschichtungsstoffe, insbesondere Wasserbasislacke.
- 20

Die Metallpigmente werden üblicherweise in organischen Lösemitteln mit oder ohne Bindemittel angeteigt oder angerieben.

- 25 Nachteilig ist auch, dass die betreffenden Pigmentpasten nur eine sehr begrenzte Lagerfähigkeit von maximal wenigen Tagen haben. Danach kommt es zum Absetzen und zur Bildung von Stippen und Koagulaten, was die Qualität der farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierungen u.a. durch Wolkenbildung verringert. Auch für die großtechnische Lackierung in der Linie beim Automobilhersteller ist die mangelhafte Lager-
- 30
- Lagerfähigkeit ein großes Problem. So können die Pigmentpasten nicht auf

Vorrat in größeren Mengen produziert werden, was aber aus wirtschaftlichen Gründen wünschenswert wäre. Auch die Transportfähigkeit der Pigmentpasten lässt stark zu wünschen übrig. Dadurch entfällt die Möglichkeit, die Pigmentpasten an einem Produktionsstandort mit optimalen Produktions-Bedingungen herzustellen und zu den Kunden zu transportieren.
5 Außerdem müssen die Pigmentpasten für das Nachtönen von Wasserbasislacken jedesmal neu hergestellt werden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine neue Metall-, insbesondere Aluminium-Pigmente enthaltende, wässrige Pigmentpaste bereitzustellen, die die Nachteile des Standes der Technik nicht mehr länger aufweist, sondern die bei einem möglichst geringen Gehalt an organischen Lösemitteln, Additiven und polymeren Bindemitteln stabil, lagerfähig, transportfähig und ohne Beschädigung der Metallpigmente in einfacher Weise herstellbar ist.
10 Vorzugsweise soll die neue, Metallpigmente enthaltende, wässrige Pigmentpaste bis zu 3 Monate ohne Absetzen und ohne Bildung von Stippen und Koagulaten lagerfähig sein.

Die neue, Metallpigmente enthaltende, wässrige Pigmentpaste soll an einem Produktionsstandort, der optimale Bedingungen bietet, hergestellt und zu den Kunden, insbesondere zu den Automobilherstellern, transportiert werden können. In dieser Weise soll der Aufwand für die Lagerhaltung signifikant verringert werden. Außerdem soll die neue, Metallpigmente enthaltende, wässrige Pigmentpaste in den Ringleitungen der Lackieranlagen problemlos geschert werden können, ohne dass sie geschädigt wird.
25

Die neue, Metallpigmente enthaltende, wässrige Pigmentpaste soll die Herstellung lagerfähiger, transportierbarer, farbtstabiler, effektstabiler und leicht applizierbarer, wässriger Beschichtungsstoffe, insbesondere Wasserbasislacke, ermöglichen, die hervorragende farb- und/oder effekt-
30

gebende Mehrschicht-Lackierungen von Automobilqualität (vgl. hierzu auch das europäische Patent EP 0 352 298 B 1, Seite 15, Zeile 42, bis Seite 17, Zeile 40) liefern.

5 Demgemäß wurde die neue, Metallpigmente enthaltende, von Bindemitteln und Reibharzen freie, wässrige Pigmentpaste gefunden, die, bezogen auf ihre Gesamtmenge,

- (A) 15 bis 40 Gew.-% mindestens eines Metallpigments,
- 10 (B) 0,45 bis 0,75 Gew.-% mindestens eines nichtassoziativ wirkenden Verdickers aus mindestens einem Methacrylatcopolymerisat auf Basis von (C₁-C₆)-Alkyl(meth)acrylat und (Meth)acrylsäure,
- 15 (C) 0,1 bis 0,4 Gew.-% mindestens eines organischen Amins,
- (D) 0,5 bis 8 Gew.-% mindestens eines nichtionischen Tensids und
- (E) mindestens 50 Gew.-% Wasser

20

enthält und im Folgenden als »erfindungsgemäße Pigmentpaste« bezeichnet wird.

Die erfindungsgemäße Pigmentpaste kann darüber hinaus alle üblicherweise in Pigmentpasten und/oder Beschichtungsstoffen verwendeten weiteren Bestandteile und Additive enthalten.

Außerdem wurde die neue Verwendung der erfindungsgemäßen Pigmentpaste zur Herstellung von effektgebenden, insbesondere farb- und
30 effektgebenden, wässrigen Beschichtungsstoffen gefunden, die im Folgenden als »erfindungsgemäße Verwendung« bezeichnet wird.

- Nicht zuletzt wurde das neue Verfahren zur Herstellung eines effektgebenden oder eines farb- und effektgebenden, wässrigen Beschichtungsstoffs gefunden, bei dem man mindestens eine Pigmentpaste mit mindestens einem wässrigen Mischlack, enthaltend mindestens ein wasserlösliches und/oder -dispergierbares Bindemittel, vermischt und die resultierende Mischung homogenisiert, wobei man mindestens eine erfindungsgemäße Pigmentpaste mit dem Mischlack in einer Menge vermischt, dass der resultierende effektgebende oder farb- und effektgebende, wässrige Beschichtungsstoff, bezogen auf seine Gesamtmenge,
- 0,1 bis 6 Gew.-% mindestens eines Metallpigments (A),
 - 0,05 bis 2 Gew.-% mindestens eines nichtassoziativ wirkenden Verdickers (B) aus mindestens einem Methacrylatcopolymerisat auf Basis von (C₁-C₆)-Alkyl(meth)acrylat und (Meth)acrylsäure und
 - 0,02 bis 2,4 Gew.-% mindestens eines nichtionischen Tensids (D)
- enthält.

Im folgenden wird das neue Verfahren zur Herstellung eines effektgebenden Beschichtungsstoffs als »erfindungsgemäßes Verfahren« bezeichnet.

- Im Hinblick auf den Stand der Technik war es überraschend und für den Fachmann nicht vorhersehbar, dass die Aufgabe, die der vorliegenden Erfindung zugrunde lag, mit Hilfe der erfindungsgemäßen Pigmentpaste gelöst werden konnte, ohne dass dabei die eingangs geschilderten Nachteile des Standes der Technik auftraten.

Die erfindungsgemäße Pigmentpaste war ohne Beschädigung der Metallpigmente in einfacher Weise herstellbar. Dabei war sie im wesentlichen oder völlig frei von organischen Lösemitteln, Bindemitteln und Reibharzen. Auch mussten nur vergleichsweise geringe Mengen an Additiven zugesetzt werden. Dennoch war die erfindungsgemäße Pigmentpaste überraschenderweise stabil, transportfähig und lagerfähig. Besonders überraschend war, dass die erfindungsgemäße Pigmentpaste bis zu 3 Monate ohne Absetzen und ohne Bildung von Stippen und Koagulaten lagerfähig war.

10

Die erfindungsgemäße Pigmentpaste konnte an einem Produktionsstandort, der optimale Bedingungen bot, hergestellt und zu den Kunden, insbesondere zu den Automobilherstellern, transportiert werden. In dieser Weise konnte der Aufwand für die Lagerhaltung beim Kunden signifikant verringert werden. Außerdem konnte die erfindungsgemäße Pigmentpaste in den Ringleitungen der Lackieranlagen problemlos geschert werden, ohne dass sie geschädigt wurde.

Überraschenderweise lieferte die erfindungsgemäße Pigmentpaste lagerfähige, transportfähige, farbtionstabile, effektstabile und leicht applizierbare, wässrige Beschichtungsstoffe, insbesondere Wasserbasislacke.

Die Wasserbasislacke ermöglichten die Herstellung hervorragender effektgebender oder farb- und effektgebender Mehrschichtlackierungen von Automobilqualität. Gemäß dem europäischen Patent EP 0 352 298 B 1, Seite 15, Zeile 42, bis Seite 17, Zeile 14, bedeutet dies, dass die betreffenden Mehrschichtlackierungen

- (1) einen hohen Glanz,
- (2) eine hohe Abbildungsunterscheidbarkeit,
- (3) ein hohes und gleichmäßiges Deckvermögen,

- (4) eine einheitliche Trockenschichtdicke,
- (5) eine hohe Benzinbeständigkeit,
- (6) eine hohe Lösemittelbeständigkeit,
- (7) eine hohe Säurebeständigkeit,
- 5 (8) eine hohe Härte,
- (9) eine hohe Abriebfestigkeit,
- (10) eine hohe Kratzfestigkeit,
- (11) eine hohe Schlagfestigkeit,
- (12) eine hohe Zwischenschichthaftung und Haftung auf dem Substrat und
- 10 (13) eine hohe Witterungsstabilität und UV-Beständigkeit

aufwiesen.

Die erfindungsgemäße Pigmentpaste ist von Bindemitteln und Reibharzen
15 frei. Zu dem Begriff »Bindemittel« wird auf Römpf Lexikon Lacke und
Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, »Bindemittel«,
Seiten 73 und 74, verwiesen. Reibharze dienen dem Anreiben von
Pigmenten, »Anreiben«, Seite 34) zur Herstellung von Pigmentpasten
oder Pigmentpräparationen (vgl. Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben,
20 Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, »Pigmentpräparationen«,
Seite 452). Sie sind Bindemittel, die eine besonders hohe Fähigkeit
zur Dispergierung von Pigmenten aufweisen.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet »von Bindemitteln und
25 Reibharzen frei«, dass die erfindungsgemäße Pigmentpaste keine Bindemittel
und keine Reibharze enthält oder nur so geringe Mengen hiervon,
dass die anwendungstechnischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen
Pigmentpaste hierdurch nicht geprägt, insbesondere nicht nachteilig beeinflusst
werden.

Vorzugsweise ist die erfindungsgemäße Pigmentpaste auch frei von organischen Lösemitteln. Dies bedeutet, dass die erfindungsgemäße Pigmentpaste nur so geringe Mengen an organischen Lösemitteln enthält, dass die anwendungstechnischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Pigmentpaste hierdurch nicht geprägt, insbesondere nicht nachteilig beeinflusst werden. Vorzugsweise liegt der Gehalt an organischen Lösemitteln, bezogen auf die erfindungsgemäßen Pigmentpaste, unter 10, bevorzugt unter 5 und besonders bevorzugt unter 1 Gew.-% und insbesondere unterhalb der Nachweisgrenze der organischen Lösemittel.

10

Die erfindungsgemäße Pigmentpaste enthält mindestens ein Metallpigment (A) und vorzugsweise mindestens zwei, bevorzugt mindestens drei und insbesondere zwei Metallpigmente (A). Unter Metallpigmenten versteht man feinteilige, meist blättchenförmige metallische Pigmente, die als Pulver oder Pigmentpasten in den Handel kommen. Man unterscheidet zwischen Metalleffektpigmenten und solchen Metalleffektpigmenten, die funktionelle Aufgaben erfüllen, z. B. im Korrosionsschutz, als leitfähige Pigmente oder zum Schutz gegen elektromagnetische Strahlung (EMI-Shielding), s. Tabelle. Neben den blättchenförmigen Metalleffektpigmenten (Flakes) gibt es Stäube mit kugelförmigen Partikeln (Zink-Staub, Blei-Staub) und das dendritische Kupfer-Pulver (vgl. Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, S. 381 „Metallpigmente“).

25 Übersicht über Metallpigmente

Metalleffektpigmente	Funktionelle Pigmente
Aluminium-Pigmente	Blei-Staub
Goldbronzen	Zink-Staub
	Kupfer-Pulver
	Zink-Pigmente
	Leitfähige Pigmente

Die Metallpigmente (A) sind in der erfindungsgemäßen Pigmentpaste, bezogen auf ihre Gesamtmenge, in einer Menge von 15 bis 40 und insbesondere 22 Gew.-% enthalten. Dabei handelt es sich vorteilhafterweise um Aluminiumpigmente.

Unter Aluminium-Pigmenten (Aluminiumbronze, Silberbronze) werden blättchenförmige Metalleffekt-Pigmente, die aus Hüttenaluminium der Mindestreinheit 99,5% (DIN EN 573-3; 1994-12) bzw. Reinaluminium der Mindestreinheit 99,95% nach dem Hall- Bzw. Hametag-Verfahren hergestellt werden, verstanden. Aluminium-Pigmente dienen der Effektgebung (Metalleffekt) z. B. in Automobildecklacken, Hammerschlag-, Chromeffekt- u.a. Effektlacken sowie in Druckfarben. Sie werden aber auch als funktionelle Pigmente in Korrosionsschutz-Beschichtungen (Barrierewirkung), Reflexionslacken u.a. Spezialgebieten eingesetzt. Eine relativ neue Entwicklung sind Effektpigmente, bei denen das Aluminium-Blättchen mit einer dünnen Schicht Eisenoxid überzogen ist (Eisenoxid-Aluminium-Pigmente). Durch Interferenz an dieser Schicht tritt neben dem Metalleffekt ein Farbeffekt auf (vgl. Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, S. 24 „Aluminium-Pigmente“).

Darüber hinaus kann die erfindungsgemäße Pigmentpaste noch mindestens ein von den Metallpigmenten (A) unterschiedliches Pigment enthalten, das vorzugsweise aus der Gruppe, bestehend aus organischen und anorganischen, farbgebenden, optisch effektgebenden, elektrisch leitfähigen, magnetischen, magnetisch abschirmenden, fluoreszierenden, phosphoreszierenden, korrosionshemmenden und füllenden Pigmenten, Pigmenten, die mindestens zwei dieser Eigenschaften aufweisen, und Nanopartikeln ausgewählt wird, sofern ein solches zusätzliches Pigment nicht die anwendungstechnischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Pig-

mentpaste nachteilig beeinflusst. Vorzugsweise enthält die erfindungsgemäße Pigmentpaste kein weiteres Pigment.

Die erfindungsgemäße Pigmentpaste enthält, bezogen auf ihre Gesamtmenge, 0,45 bis 0,75, insbesondere 0,5 bis 0,7 Gew.-%, mindestens eines, insbesondere eines, nichtassoziativ wirkenden Verdickers aus mindestens einem Methacrylatcopolymerisat auf Basis von (C₁-C₆)-Alkyl(meth)-Acrylat und (Meth)acrylsäure, insbesondere Methacrylsäure. Vorzugsweise enthält der Verdicker (B) mindestens zwei unterschiedliche (C₁-C₆)-Alkyl(meth)acrylatmonomere einpolymerisiert. Bevorzugt enthält er, bezogen auf seine Gesamtmenge, 40 bis 60 Gew.-% Methacrylsäure einpolymerisiert. Vorzugsweise wird der Verdicker (B) in der Form einer wässrigen Dispersion eingesetzt. Besonders bevorzugt werden die Dispersionen der Verdicker (B) verwendet, wie sie beispielsweise in den deutschen Patentanmeldungen DE 196 52 842 A 1, Spalte 3, Zeile 42, bis Spalte 4, Zeile 4, oder DE 197 41 554 A 1, Spalte 2, Zeile 54, bis Spalte 3, Zeile 15, beschrieben werden. Ganz besonders bevorzugt wird eine wässrige Dispersion des Verdickers (B) verwendet, die unter der Marke Viscalex ® HV 30 von der Firma Allied vertrieben wird und einen Gehalt an Verdicker (B) von 30 Gew.-% hat.

Die erfindungsgemäße Pigmentpaste enthält, bezogen auf ihre Gesamtmenge, 0,1 bis 0,4, insbesondere 0,2 bis 0,3 Gew.-%, mindestens eines, insbesondere eines organischen Amins (C). Vorzugsweise wird das Amin (C) aus der Gruppe der tertiären Amine, vorzugsweise der tertiären Alkylamine und insbesondere der tertiären Hydroxyalkylamine ausgewählt. Beispiele geeigneter tertiärer Hydroxyalkylamine sind Triethanolamin, Methyl-diethanolamin und Dimethylethanolamin, insbesondere Dimethylethanolamin.

Die erfindungsgemäße Pigmentpaste enthält desweiteren, bezogen auf ihre Gesamtmenge, 0,5 bis 8, insbesondere 0,61 Gew.-% mindestens eines nichtionischen Tensids. Erfindungsgemäß kommen als nichtionische Tenside oder Niotenside (vgl. Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seite 410, »Niotenside«) Tenside in Betracht, deren Hydrophilie durch Polyetherketten, Hydroxylgruppen, Carbonsäureamidgruppen, Urethangruppen und/oder Estergruppen, eingestellt wird. Niotenside sind handelsübliche Produkte und werden beispielsweise unter der Marke Tegodispers ® 740 von der Firma Tego, unter der Marke Hydropalat ® 3037 von der Firma Cognis oder unter der Marke Setalux ® 6802 AQ 4 von der Firma Akzo vertrieben. Vorzugsweise werden Tegodispers ® 740 und Hydropalat ® 3037 eingesetzt. Hydropalat ® 3037 ist ein siloconfreies oberflächenaktives Verlaufsadditiv für wässrige Systeme mit einer Hydroxylzahl von 73 bis 83 mg KOH/g und einer Verseifungszahl (DGF C-V 3) 56 bis 62. Tegodispers ® 740 ist ein nichtionisches, modifiziertes Fettsäurederivat, das aromaten-, amin- und nonylphenoethoxylatfrei ist. Besonders geeignet ist Surfynol.

Die erfindungsgemäße Pigmentpaste enthält nicht zuletzt, bezogen auf ihre Gesamtmenge, mindestens 50 bevorzugt mindestens 52, insbesondere bevorzugt 54 Gew.-% Wasser.

Darüber hinaus kann die erfindungsgemäße Pigmentpaste noch übliche und bekannte Zusatzstoffe, wie lackübliche Additive, enthalten. Es ist indes ein besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen Pigmentpaste, dass sie keine weiteren Zusatzstoffe enthalten muss, um die erfindungsgemäßen Vorteile zu erzielen.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Pigmentpaste erfordert keine methodischen Besonderheiten, sondern erfolgt nach den üblichen und bekannten Methoden der Herstellung von Pigmentpasten oder Pigmentzube-

reitungen durch Vermischen der vorstehend beschriebenen Bestandteile in geeigneten Mischaggregaten wie Rührkessel, Dissolver, Ultraturrax, In-line-Dissolver, Rührwerksmühlen, Perlmühlen oder Extruder. Dabei kann der Fachmann anhand seines allgemeinen Fachwissens die Verfahren
5 und Vorrichtungen so auswählen, dass die jeweils zu dispergierenden Metallpigmente (A) nicht geschädigt werden.

Erfindungsgemäß wird die erfindungsgemäße Pigmentpaste für die Herstellung effektgebender oder farb- und effektgebender, wässriger Beschichtungsstoffe, insbesondere Wasserbasislacke, verwendet.
10

Hierzu wird die erfindungsgemäße Pigmentpaste mit mindestens einem wässrigen Mischlack vermischt, wonach die resultierende Mischung homogenisiert wird. Vorzugsweise werden hierfür die vorstehend beschriebenen Verfahren und Vorrichtungen verwendet.
15

Der Mischlack enthält mindestens ein wasserlösliches und/oder -dispergierbares Bindemittel. Vorzugsweise wird das Bindemittel aus der Gruppe, bestehend aus statistisch, alternierend und blockartig aufgebauten, linearen, verzweigten und kammartig aufgebauten (Co)Polymerisaten von ethylenisch ungesättigten Monomeren oder Polyadditionsharzen und/oder Polykondensationsharzen, ausgewählt. Zu diesen Begriffen wird auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seite 457, »Polyaddition« und »Polyadditionsharze
20 (Polyaddukte)«, sowie Seiten 463 und 464, »Polykondensate«, »Polykondensation« und »Polykondensationsharze«, sowie Seiten 73 und 74, »Bindemittel«, verwiesen.
25

Vorzugsweise werden die (Co)Polymerisate von ethylenisch ungesättigten Monomeren aus der Gruppe, bestehend aus
30 (Meth)Acrylat(co)polymerisaten und partiell verseiften Polyvinylestern, ins-

besondere (Meth)Acrylatcopolymerisaten, und die Polyadditionsharze und/oder Polykondensationsharze aus der Gruppe, bestehend aus Polyester, Alkyden, Polyurethanen, Polylactonen, Polycarbonaten, Polyethern, Epoxidharz-Amin-Addukten, Polyharnstoffen, Polyamiden, Polyimiden, Polyester-Polyurethanen, Polyether-Polyurethanen oder Polyester-Polyether-Polyurethanen, insbesondere Polyester-Polyurethanen, ausgewählt.

Ganz besonders bevorzugt werden die Bindemittel verwendet, wie sie in üblichen und bekannten Wasserbasislacken eingesetzt werden. Bindemittel dieser Art werden beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung DE 196 52 842 A 1, Spalte 2, Zeile 53, bis Spalte 3, Zeile 46, und in der deutschen Patentanmeldung DE 199 14 896 A 1, Spalte 5, Zeile 34, bis Spalte 11, Zeile 5, beschrieben.

15

Die Bindemittel werden in den für Wasserbasislacke üblichen und bekannten Mengen im Mischlack eingesetzt.

Darüber hinaus kann der Mischlack noch übliche und bekannte Vernetzungsmittel, und Additive in den üblichen und bekannten Mengen enthalten, wie sie beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung DE 199 14 896 A 1, Spalte 11, Zeile 6, bis Spalte 16, Zeile 16, beschrieben werden.

Wesentlich ist, dass die erfindungsgemäße Pigmentpaste bei dem erfindungsgemäßen Verfahren in einer Menge eingesetzt wird, dass der resultierende effektgebende oder farb- und effektgebende, wässrige Beschichtungsstoff, bezogen auf seine Gesamtmenge

- 0,1 bis 6 Gew.-% mindestens eines der Metallpigmente (A),

30

- 0,05 bis 2 Gew.-% mindestens einen der nichtassoziativ wirkenden Verdicker (B) aus mindestens einem Methacrylatcopolymerisat auf Basis von (C₁-C₆)-Alkyl(meth)acrylat und (Meth)acrylsäure und
- 5 - 0,02 bis 2,4 Gew.-% mindestens eines der nichtionischen Tenside (D)

enthält.

- 10 Die resultierenden wässrigen Beschichtungsstoffe, insbesondere die Wasserbasislacke, können physikalisch, thermisch selbst- und/oder fremdvernetzend, mit aktinischer Strahlung oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbar sein. Unter aktinischer Strahlung ist nahes Infrarot (NIR), sichtbares Licht, UV-Strahlung oder Röntgenstrahlung, insbesonde-
- 15 re UV-Strahlung, sowie Korpuskularstrahlung, wie Elektronenstrahlung, zu verstehen. Die gemeinsame thermische Härtung und Härtung mit aktinischer Strahlung wird von der Fachwelt auch als Dual-Cure bezeichnet.

Vorzugsweise werden die Wasserbasislacke für die Herstellung von effektgebenden oder farb- und effektgebende Mehrschichtlackierungen auf

20 grundierten und ungrundierten Substraten eingesetzt.

Als Substrate kommen alle zu lackierenden Oberflächen, die durch eine Härtung der hierauf befindlichen Lackierungen unter Anwendung von Hitze oder Hitze und aktinischer Strahlung nicht geschädigt werden, in Betracht. Geeignete Substrate bestehen beispielsweise aus Metallen, Kunststoffen, Holz, Keramik, Stein, Textil, Faserverbunden, Leder, Glas, Glasfasern, Glas- und Steinwolle, mineral- und harzgebundenen Baustoffen, wie Gips- und Zementplatten oder Dachziegel, sowie Verbunden dieser Materialien. Die Oberflächen dieser Materialien können bereits vorlackiert oder

30 vorbeschichtet sein.

Demgemäß sind die Wasserbasislacke für das Lackieren von Kraftfahrzeugkarosserien und Teilen hiervon, Kraftfahrzeugen im Innen- und Außenbereich, Bauwerken im Innen- und Außenbereich, Türen, Fenstern
5 und Möbeln sowie im Rahmen der industriellen Lackierung für das Lackieren von Kunststoffteilen, insbesondere transparenten Kunststoffteilen, Kleinteilen, Coils, Container, Emballagen, elektrotechnischen Bauteilen und weißer Ware sowie für das Beschichten von Hohlglasartikeln besonders gut geeignet.

10

Ganz besonders gut geeignet sind die Wasserbasislacke für die Originallackierung (OEM) und Reparaturlackierung von Kraftfahrzeugen, insbesondere von PKW.

15 Im Falle elektrisch leitfähiger Substrate können Grundierungen verwendet werden, die in üblicher und bekannter Weise aus Elektrotauchlacken (ETL) hergestellt werden. Hierfür kommen sowohl anodische (ATL) als auch kathodische (KTL) Elektrotauchlacke, insbesondere aber KTL, in Betracht.

20

Mit der erfindungsgemäßen Beschichtung können auch grundierte oder nicht grundierte Kunststoffe wie z. B. ABS, AMMA, ASA, CA, CAB, EP, UF, CF, MF, MPF, PF, PAN, PA, PE, HDPE, LDPE, LLDPE, UHMWPE, PET, PMMA, PP, PS, SB, PUR, PVC, RF, SAN, PBT, PPE, POM, PUR-
25 RIM, SMC, BMC, PP-EPDM und UP (Kurzbezeichnungen nach DIN 7728T1) sowie deren Polymerblends oder die mit diesen Kunststoffen hergestellten faserverstärkten Kompositmaterialien lackiert werden.

Im Falle von nicht funktionalisierten und/oder unpolaren Substratoberflächen
30 chen können diese vor der Beschichtung in bekannter Weise einer Vorbe-

handlung, wie mit einem Plasma oder mit Beflammen, unterzogen oder mit einer Hydrogrundierung versehen werden.

Die Mehrschichtlackierungen können in unterschiedlicher Weise hergestellt werden. Bevorzugt werden die in der deutschen Patentanmeldung DE 199 30 664 A 1, Seite 15, Zeile 36 bis 58, oder in der deutschen Patentanmeldung DE 199 14 896 A 1, Spalte 2, Zeile 15, bis Spalte 3, Zeilen 24, und Spalte 16, Zeile 54, bis Spalte 18, Zeile 54, beschriebenen Nass-in-nass-Verfahren eingesetzt.

10

Dabei werden die üblichen und bekannten Verfahren und Vorrichtungen zur Applikation und Härtung von Beschichtungsstoffen, insbesondere wässrigen Beschichtungsstoffen, angewandt.

15 Aufgrund der hervorragenden Verteilung der Metallpigmente (A) in der erfindungsgemäßen Pigmentpaste und ihrer Lagerstabilität resultieren letztlich Mehrschichtlackierungen von hervorragender Farbtonstabilität und Stabilität der optischen Effekte. Die Mehrschichtlackierungen können daher mit Vorteil für die Originallackierung und Reparaturlackierung von
20 PKW der Oberklasse verwendet werden: Vorteilhafterweise enthalten die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe, bezogen auf ihre Gesamtmenge zwischen 0,25 und 20 Gew.-% Pigmentpaste.

Beispiel

25

Herstellung einer pigmentfreien Beschichtungszusammensetzung B1

57,4 kg einer wässrigen Bindemittelmischung wurden mit 12,3 kg einer wässrigen Melaminharzschlämme und 1,8 kg eines Acrylatharzzusatzes vermengt.

30 Diese Mischung wurde dann noch mit insgesamt 6 kg üblichen Additiven, 1 kg einer handelsüblichen Mattierungspaste und 3 kg einer Talkumpaste

versetzt und innig vermischt. Abschließend wurde noch mit 4,5 kg Wasser und 0,5 kg Polyurethanverdicker versetzt und nochmals gerührt.

Herstellung einer erfindungsgemäßen Pigmentpaste B2

- 5 Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Pigmentpaste wurde wie folgt vorgegangen (die prozentualen Angaben sind Gew.-%):

Zunächst wurden 1,8 kg Wasser (15%) mit 0,21 kg Viscalex HV30 (1,75%) vermischt. Dann wurden weitere 4,68 kg Wasser (39%) zugegeben und danach mit 0,26 kg 10%iger Dimethylethanolaminlösung (2,17%) versetzt.

- 10 Sodann wurden 0,7 kg Surfynol (5,83%) und 0,25 kg Hydropalat 3037 (2,1%) zugegeben.

Die gesamte Mischung wurde dann für 20 Minuten gerührt.

Als nächstes wurden 4,1 kg 65%ige chromatierte Aluminiumpaste (34,15%) zugegeben und die resultierende Mischung für weitere 30 Minuten gerührt.

- 15

Herstellung einer pigmentierten Beschichtungszusammensetzung B3

- Zu 86 Gew.-% der pigmentfreien Beschichtungszusammensetzung B1 wurden 12 Gew.-% der erfindungsgemäße Pigmentpaste B2 gegeben und die beiden Bestandteile unter Beimischung von 2 kg Wasser (2%) sorgfältig gemischt.
- 20

- Die resultierende pigmentierte Beschichtungszusammensetzung war weitgehend frei von Lösungsmitteln, sehr gut transportfähig und wies eine hervorragende Lagerstabilität auf.
- 25

Patentansprüche

1. Von Bindemitteln und Reibharzen freie, wässrige Pigmentpaste,
enthaltend, bezogen auf ihre Gesamtmenge,
- 5 (A) 15 bis 40 Gew.-% mindestens eines Metallpigments,
- (B) 0,45 bis 0,75 Gew.-% mindestens eines nichtassoziativ wir-
kenden Verdickers aus mindestens einem Methacrylatcopol-
10 ymerisat auf Basis von (C₁-C₆)-Alkyl(meth)acrylat und
(Meth)acrylsäure,
- (C) 0,1 bis 0,4 Gew.-% mindestens eines organischen Amins,
- 15 (D) 0,5 bis 8 Gew.-% mindestens eines nichtionischen Tensids
und
- (E) mindestens 50 Gew.-% Wasser.
- 20 2. Pigmentpaste nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der
Verdicker (B) mindestens zwei unterschiedliche (C₁-C₆)-
Alkyl(meth)acrylatmonomere einpolymerisiert enthält.
3. Pigmentpaste nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch ge-
25 kennzeichnet, dass der Verdicker (B), bezogen auf seine Gesamt-
menge, 40 bis 60 Gew.-% Methacrylsäure einpolymerisiert enthält.
4. Pigmentpaste nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekenn-
zeichnet, dass das organische Amin (C) aus der Gruppe der tertiä-
30 ren Amine ausgewählt wird.

5. Pigmentpaste nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das tertiäre Amin (C) aus der Gruppe der Hydroxyalkylamine ausgewählt wird.
- 5 6. Pigmentpaste nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Hydroxyalkylamin (C) Dimethylethanolamin ist.
7. Pigmentpaste nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Metallpigment (A) ein Aluminiumpigment ist.
- 10 8. Pigmentpaste nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass sie, bezogen auf ihre Gesamtmenge, mindestens 52, insbesondere 54 Gew.-% Wasser enthält.
- 15 9. Pigmentpaste nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass sie, bezogen auf ihre Gesamtmenge
- (A) 34 Gew.-% eines Aluminiumpigments,
- (B) 0,53 Gew.-% eines nichtassoziativ wirkenden Verdickers aus mindestens einem Methacrylatcopolymerisat auf Basis von (C₁-C₆)-Alkyl(meth)acrylat und (Meth)acrylsäure,
- 20 (C) 0,22 Gew.-% eines organischen Amins,
- (D) 0,61 Gew.-% eines nichtionischen Tensids,
- (E) 54 Gew.-% Wasser
- enthält.
- 25 10. Verwendung der von Bindemitteln und Reibharzen freien, wässrigen Pigmentpaste gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 für die Herstellung effektgebender oder farb- und effektgebender, wässriger Beschichtungsstoffe.
- 30

11. Verwendung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrigen Beschichtungsstoffe Wasserbasislacke sind.
12. Verwendung nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet,
5 dass die wässrigen Beschichtungsstoffe der Herstellung effektgebender oder farb- und effektgebender Mehrschichtlackierungen dienen.
13. Verfahren zur Herstellung eines effektgebenden oder eines farb-
10 und effektgebenden, wässrigen Beschichtungsstoffs, bei dem man mindestens eine Pigmentpaste mit mindestens einem wässrigen Mischlack, enthaltend mindestens ein wasserlösliches und/oder -dispergierbares Bindemittel, vermischt und die resultierende Mischung homogenisiert, dadurch gekennzeichnet, dass man minde-
15 stens eine von Bindemitteln und Reibharzen freie, wässrige Pigmentpaste gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 in einer Menge verwendet, dass der resultierende effektgebende oder farb- und effektgebende, wässrige Beschichtungsstoff, bezogen auf seine Gesamtmenge,
20
- 0,1 bis 6 Gew.-% mindestens eines Metallpigments (A),
 - 0,05 bis 2 Gew.-% mindestens eines nichtassoziativ wirkenden Verdickers (B) aus mindestens einem Methacrylatcopolymerisat auf Basis von (C₁-C₆)-Alkyl(meth)acrylat und
25 (Meth)acrylsäure und
 - 0,02 bis 2,4 Gew.-% mindestens eines nichtionischen Tensids (D)
30
- enthält.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Bindemittel aus der Gruppe, bestehend aus statistisch, alternierend und blockartig aufgebauten, linearen, verzweigten und kammartig aufgebauten (Co)Polymerisaten von ethylenisch ungesättigten Monomeren oder Polyadditionsharzen und/oder Polykondensationsharzen, ausgewählt wird.
15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die (Co)Polymerisate von ethylenisch ungesättigten Monomeren aus der Gruppe, bestehend aus (Meth)Acrylat(co)polymerisaten und partiell verseiften Polyvinylestern, insbesondere (Meth)Acrylatcopolymerisaten, und die Polyadditionsharze und/oder Polykondensationsharze aus der Gruppe, bestehend aus Polyester, Alkyden, Polyurethanen, Polylactonen, Polycarbonaten, Polyethern, Epoxidharz-Amin-Addukten, Polyharnstoffen, Polyamiden, Polyimiden, Polyester-Polyurethanen, Polyether-Polyurethanen oder Polyester-Polyether-Polyurethanen, insbesondere Polyester-Polyurethanen, ausgewählt werden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/09267

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C09D17/00 C09D5/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C09D C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 890 620 A (MITSUBISHI PENCIL CO) 13 January 1999 (1999-01-13) examples	1,9,10, 13
P,A	EP 1 256 603 A (TOYO ALUMINIUM KK) 13 November 2002 (2002-11-13) paragraph '0073!; examples 11-20; table	1,9,10, 13



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 November 2003

Date of mailing of the international search report

02/12/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Miao, K

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/09267

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0890620	A	13-01-1999	AU 1945397 A	17-10-1997
			EP 0890620 A1	13-01-1999
			US 6099629 A	08-08-2000
			WO 9735935 A1	02-10-1997
			TW 505683 B	11-10-2002
<hr/>				
EP 1256603	A	13-11-2002	EP 1256603 A1	13-11-2002
			US 2003066457 A1	10-04-2003
			WO 0231061 A1	18-04-2002
<hr/>				

INTERNATIONALE RESEARCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/09267

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C09D17/00 C09D5/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Researchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09D C08K

Researchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die researchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 890 620 A (MITSUBISHI PENCIL CO) 13. Januar 1999 (1999-01-13) Beispiele	1,9,10, 13
P,A	EP 1 256 603 A (TOYO ALUMINIUM KK) 13. November 2002 (2002-11-13) Absatz '0073!; Beispiele 11-20; Tabelle	1,9,10, 13

☐

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

25. November 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

02/12/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Miao, K

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Internationales Patentzeichen
PCT/EP 03/09267

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0890620 A	13-01-1999	AU 1945397 A	17-10-1997
		EP 0890620 A1	13-01-1999
		US 6099629 A	08-08-2000
		WO 9735935 A1	02-10-1997
		TW 505683 B	11-10-2002
EP 1256603 A	13-11-2002	EP 1256603 A1	13-11-2002
		US 2003066457 A1	10-04-2003
		WO 0231061 A1	18-04-2002